

WO 2009/122869 A1

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009年10月8日(08.10.2009)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2009/122869 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 9/06 (2006.01) C22C 9/10 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) H01B 5/02 (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 9/04 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2009/054563

(22) 国際出願日:

2009年3月10日(10.03.2009)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2008-116268 2008年3月31日(31.03.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日鉱金属株式会社(Nippon Mining & Metals Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 桑垣 寛(KUWAGAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP). 江良 尚彦(ERA, Naohiko) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号油脂工業会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: Cu-Ni-Si-Co COPPER ALLOY FOR ELECTRONIC MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 電子材料用Cu-Ni-Si-Co系銅合金及びその製造方法

(57) Abstract: A Cu-Ni-Si-Co alloy is provided which has mechanical and electrical properties which render the alloy suitable as a copper alloy for electronic materials. The alloy is even in mechanical properties. This copper alloy for electronic materials contains 1.0-2.5 mass% nickel, 0.5-2.5 mass% cobalt, and 0.3-1.2 mass% silicon, with the remainder being copper and incidental impurities. This alloy has an average crystal-grain diameter of 15-30 µm, and the average difference between a maximum crystal-grain diameter and a minimum crystal-grain diameter for examination fields of view each having an area of 0.5 mm² is 10 µm or less.

(57) 要約: 電子材料用の銅合金として好適な機械的及び電気的特性を備え、機械的特性の均一なCu-Ni-Si-Co系合金を提供する。Ni: 1.0~2.5質量%, Co: 0.5~2.5質量%, Si: 0.3~1.2質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる電子材料用銅合金であつて、平均結晶粒径が15~30 µmであり、観察視野0.5 mm²毎の最大結晶粒径と最小結晶粒径の差の平均が10 µm以下である電子材料用銅合金。

明細書

電子材料用Cu—Ni—Si—Co系銅合金及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は析出硬化型銅合金に関し、とりわけ各種電子機器部品に用いるのに好適なCu—Ni—Si—Co系銅合金に関する。

背景技術

[0002] コネクタ、スイッチ、リレー、ピン、端子、リードフレーム等の各種電子機器部品に使用される電子材料用銅合金には、基本特性として高強度及び高導電性(又は熱伝導性)を両立させることが要求される。近年、電子部品の高集積化及び小型化・薄肉化が急速に進み、これに対応して電子機器部品に使用される銅合金に対する要求レベルはますます高度化している。

[0003] 高強度及び高導電性の観点から、電子材料用銅合金として従来のりん青銅、黄銅等に代表される固溶強化型銅合金に替わり、析出硬化型の銅合金の使用量が増加している。析出硬化型銅合金では、溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより、微細な析出物が均一に分散して、合金の強度が高くなると同時に、銅中の固溶元素量が減少し電気伝導性が向上する。このため、強度、ばね性などの機械的性質に優れ、しかも電気伝導性、熱伝導性が良好な材料が得られる。

[0004] 析出硬化型銅合金のうち、コルソン系合金と一般に呼ばれるCu—Ni—Si系銅合金は比較的高い導電性、強度、及び曲げ加工性を兼備する代表的な銅合金であり、業界において現在活発に開発が行われている合金の一つである。この銅合金では、銅マトリックス中に微細なNi—Si系金属間化合物粒子を析出させることによって強度と導電率の向上が図れる。

[0005] コルソン合金にCoを添加することによって特性の更なる向上を図ろうとする試みがなされている。

[0006] 特開平11—222641号公報(特許文献1)には、CoはNiと同様にSiと化合物を形成し、機械的強度を向上させ、Cu—Co—Si系は時効処理させた場合に、Cu—Ni—Si系合金より機械的強度、導電性共に僅かに良くなる。そしてコスト的に許される

のであれば、Cu—Co—Si系やCu—Ni—Co—Si系を選択してもよいことが記載されている。当該合金の製造方法として、冷間加工後に再結晶処理を700～920°Cで行い、次に25%以下の冷間加工、420～550°Cでの時効処理を行った後、さらに25%以下の冷間加工、及び低温焼鈍を行う方法が記載されている(請求項10)。

[0007] 特表2005—532477号公報(特許文献2)には、重量で、ニッケル:1%～2.5%、コバルト0.5～2.0%、珪素:0.5%～1.5%、および、残部としての銅および不可避の不純物から成り、ニッケルとコバルトの合計含有量が1.7%～4.3%、比(Ni+Co)/Siが2:1～7:1である鍛錠銅合金が記載されており、該鍛錠銅合金は、40%IACSを超える導電性を有するとされている。コバルトは珪素と組み合わされて、粒子成長を制限し且つ耐軟化性を向上させるために、時効硬化に有効な珪化物を形成するとされている。当該合金の製造方法として、850°C～1000°Cの熱間加工→800°C～1000°Cの溶体化処理→温度350°C～600°C、30分～30時間の第一時効焼鈍→10%～50%の断面積減少させる冷間加工→第一時効焼鈍温度よりも低い温度で行う第二時効焼鈍を実施する方法が記載されている(請求項25、26)。

[0008] 国際公開第2006／101172号パンフレット(特許文献3)には、溶体化処理において加熱後の冷却速度を意識的に高くすると、Cu—Ni—Si系合金の強度向上効果は更に発揮されることから、冷却速度を毎秒約10°C以上として冷却するのが効果的であることが記載されている(段落0028)。

[0009] 特開平9—20943号公報には、熱間圧延後、85%以上の冷間圧延を施し、450～480°Cで5～30分間焼鈍後、30%以下の冷間圧延を施し、更に450～500°Cで30～120分間時効処理を行うCu—Ni—Si—Co系合金の製造方法が記載されている(請求項5)。

特許文献1:特開平11—222641号公報

特許文献2:特表2005—532477号公報

特許文献3:国際公開第2006／101172号パンフレット

特許文献4:特開平9—20943号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] このように、Cu—Ni—Si系合金にCoを添加することによって、強度や導電性が向上することが知られているが、従来のCu—Ni—Si—Co系合金では同一材料であっても測定箇所によって、強度、応力緩和特性、曲げ粗さといった機械的特性にはばらつきが生じやすいという問題があった。

[0011] そこで、本発明は電子材料用の銅合金として好適な機械的及び電気的特性を備え、機械的特性の均一なCu—Ni—Si—Co系合金を提供することを課題の一つとする。また、本発明はそのようなCu—Ni—Si—Co系合金を製造するための方法を提供することを別の課題の一つとする。

課題を解決するための手段

[0012] まず、本発明者はこれまでのCu—Ni—Si—Co系合金は結晶粒の大きさにはばらつきが多く、大粒子と小粒子が混在していることを見いだし、この結晶粒径の不均一性が機械的特性のはらつきに繋がっていることを突き止めた。Cu—Ni—Si—Co系合金においては、Coを添加することで溶体化処理を通常のCu—Ni—Si系合金よりも高温で実施する必要があり、再結晶粒が粗大化しやすい。その一方で、溶体化処理工程の前段で析出していた晶出物や析出物といった第二相粒子が障害物となって結晶粒の成長を阻害する。そのため、Cu—Ni—Si—Co系合金においては再結晶粒のはらつきが通常のCu—Ni—Si系合金よりも大きくなりやすい傾向にある。

[0013] そこで、本発明者は再結晶粒のはらつきを軽減する手段を鋭意検討したところ、溶体化処理工程の前段で微細な第二相粒子を銅母相中にできるだけ等間隔で一様に析出させておくことで、溶体化処理を比較的高温で行っても第二相粒子のピン止め効果によりそれほど結晶粒が大きくならず、しかも、ピン止め効果が銅母相全体において均等に働くことから成長する再結晶粒の大きさも均一化できるという知見を得た。そして、その結果、機械的特性のはらつきが少ないCu—Ni—Si—Co系合金が得られることが分かった。

[0014] 以上の知見を背景にして完成した本発明は一側面において、Ni:1.0～2.5質量%、Co:0.5～2.5質量%、Si:0.3～1.2質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる電子材料用銅合金であって、平均結晶粒径が15～30μmであり、観察視野0.5mm²毎の最大結晶粒径と最小結晶粒径の差の平均が10μm以下で

ある電子材料用銅合金である。

[0015] 本発明に係る銅合金は一実施形態において、更にCrを最大0.5質量%含有する。

。

[0016] 本発明に係る銅合金は別の一実施形態において、更にMg、Mn、Ag、及びPから選択される1種又は2種以上を総計で最大0.5質量%含有する。

[0017] 本発明に係る銅合金は更に別の一実施形態において、更にSn及びZnから選択される1種又は2種を総計で最大2.0質量%含有する。

[0018] 本発明に係る銅合金は更に別の一実施形態において、更にAs、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeから選択される1種又は2種以上を総計で最大2.0質量%含有する。

[0019] また、本発明は別の一側面において、

—所望の組成をもつインゴットを溶解鋳造する工程1と、

—950°C～1050°Cで1時間以上加熱後に熱間圧延を行い、熱間圧延終了時の温度を850°C以上とし、850°Cから400°Cまでの平均冷却速度を15°C/s以上として冷却する工程2と、

—加工度85%以上の冷間圧延工程3と、

—350～500°Cで1～24時間加熱する時効処理工程4と、

—950°C～1050°Cで溶体化処理を行い、材料温度が850°Cから400°Cまで低下するときの平均冷却速度を15°C/s以上として冷却する工程5と、

—随意的な冷間圧延工程6と、

—時効処理工程7と、

—随意的な冷間圧延工程8と、

を順に行なうことを含む銅合金の製造方法である。

[0020] 本発明は更に別の一側面において、上記銅合金を備えた伸銅品である。

[0021] 本発明は更に別の一側面において、上記銅合金を備えた電子機器部品である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、結晶粒径が適切な範囲で均一化されているので、機械的特性の均一なCu-Ni-Si-Co系合金が得られる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]応力緩和試験法の説明図である。

[図2]応力緩和試験法の永久変形量に関する説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] Ni、Co及びSiの添加量

Ni、Co及びSiは、適当な熱処理を施すことにより金属間化合物を形成し、導電率を劣化させずに高強度化が図れる。

Ni、Co及びSiの添加量がそれぞれNi:1.0質量%未満、Co:0.5質量%未満、Si:0.3質量%未満では所望の強度が得られず、逆に、Ni:2.5質量%超、Co:2.5質量%超、Si:1.2質量%超では高強度化は図れるが導電率が著しく低下し、更には熱間加工性が劣化する。よってNi、Co及びSiの添加量はNi:1.0~2.5質量%、Co:0.5~2.5質量%、Si:0.3~1.2質量%とした。Ni、Co及びSiの添加量は好ましくは、Ni:1.5~2.0質量%、Co:0.5~2.0質量%、Si:0.5~1.0質量%である。

[0025] Crの添加量

Crは溶解铸造時の冷却過程において結晶粒界に優先析出するため粒界を強化でき、熱間加工時の割れが発生しにくくなり、歩留低下を抑制できる。すなわち、溶解铸造時に粒界析出したCrは溶体化処理などで再固溶するが、続く時効析出時にCrを主成分としたbcc構造の析出粒子またはSiとの化合物を生成する。通常のCu-Ni-Si系合金では添加したSi量のうち、時効析出に寄与しなかったSiは母相に固溶したまま導電率の上昇を抑制するが、珪化物形成元素であるCrを添加して、珪化物をさらに析出させることにより、固溶Si量を低減でき、強度を損なわずに導電率を上昇できる。しかしながら、Cr濃度が0.5質量%を超えると粗大な第二相粒子を形成しやすくなるため、製品特性を損なう。従って、本発明に係るCu-Ni-Si-Co系合金には、Crを最大で0.5質量%添加することができる。但し、0.03質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは0.03~0.5質量%、より好ましくは0.09~0.3質量%添加するのがよい。

[0026] Mg、Mn、Ag及びPの添加量

Mg、Mn、Ag及びPは、微量の添加で、導電率を損なわずに強度、応力緩和特性

等の製品特性を改善する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮されるが、第二相粒子に含有されることで一層の効果を発揮させることもできる。しかしながら、Mg、Mn、Ag及びPの濃度の総計が0.5%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、本発明に係るCu—Ni—Si—Co系合金には、Mg、Mn、Ag及びPから選択される1種又は2種以上を総計で最大0.5質量%添加することができる。但し、0.01質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは総計で0.01～0.5質量%、より好ましくは総計で0.04～0.2質量%添加するのがよい。

[0027] Sn及びZnの添加量

Sn及びZnにおいても、微量の添加で、導電率を損なわずに強度、応力緩和特性、めつき性等の製品特性を改善する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮される。しかしながら、Sn及びZnの総計が2.0質量%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、本発明に係るCu—Ni—Si—Co系合金には、Sn及びZnから選択される1種又は2種を総計で最大2.0質量%添加することができる。但し、0.05質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは総計で0.05～2.0質量%、より好ましくは総計で0.5～1.0質量%添加するのがよい。

[0028] As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFe

As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeにおいても、要求される製品特性に応じて、添加量を調整することで、導電率、強度、応力緩和特性、めつき性等の製品特性を改善する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮されるが、第二相粒子に含有され、若しくは新たな組成の第二相粒子を形成することで一層の効果を発揮させることもできる。しかしながら、これらの元素の総計が2.0質量%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、本発明に係るCu—Ni—Si—Co系合金には、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeから選択される1種又は2種以上を総計で最大2.0質量%添加することができる。但し、0.001質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは総計で0.001～2.0質量%、より好ましくは総計で0.05～1.0質量%添加するのがよい。

[0029] 上記したMg、Mn、Ag、P、Sn、Zn、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeの添加量が合計で3.0%を超えると製造性を損ないやすいので、好ましくはこれらの合計は2

.0質量%以下とし、より好ましくは1.5質量%以下とする。

[0030] 結晶粒径

結晶粒は強度に影響を与え、強度が結晶粒径の $-1/2$ 乗に比例するというホールペッチ則が一般に成立する。また、粗大な結晶粒は曲げ加工性を悪化させ、曲げ加工時の肌荒れの要因となる。従って、銅合金においては一般に、結晶粒は微細化することが強度向上のためには望ましい。具体的には $30\mu m$ 以下とするのが好ましく、 $23\mu m$ 以下とするのが更により好ましい。

[0031] 一方、本発明のようなCu—Ni—Si—Co系合金は、析出強化型の合金であるため、第二相粒子の析出状態にも留意する必要がある。時効処理において結晶粒内に析出した第二相粒子は強度向上に寄与するが、結晶粒界に析出した第二相粒子はほとんど強度向上にほとんど寄与しない。従って、強度向上を図る上では第二相粒子を結晶粒内に析出させるのが望ましい。結晶粒径が小さくなると、粒界面積が大きくなるので、時効処理時に第二相粒子は粒界に優先的に析出しやすくなる。第二相粒子を結晶粒内に析出させるためには結晶粒はある程度の大きさが必要となる。具体的には $15\mu m$ 以上とするのが好ましく、 $18\mu m$ 以上とするのが更により好ましい。

[0032] 本発明では平均結晶粒径を $15\sim30\mu m$ の範囲に制御することとしている。平均結晶粒径は好ましくは $18\sim23\mu m$ である。平均結晶粒径をこのような範囲に制御することによって結晶粒微細化による強度向上効果と析出硬化による強度向上効果の両方をバランス良く享受することができるようになる。また、当該範囲の結晶粒径であれば優れた曲げ加工性及び応力緩和特性を得ることが可能である。

[0033] 本発明においては、結晶粒径とは、圧延方向に平行な厚み方向の断面を顕微鏡で観察したときの、個々の結晶粒を取り囲む最小円の直径のことを指し、平均結晶粒径とはその平均値である。

[0034] 本発明では観察視野 $0.5mm^2$ 毎の最大結晶粒径と最小結晶粒径の差の平均が $10\mu m$ 以下であり、好ましくは $7\mu m$ 以下である。差の平均は $0\mu m$ が理想的であるが、現実的には難しいので下限は現実の最低値から $3\mu m$ とし、典型的には $3\sim7\mu m$ が最適である。ここで、最大結晶粒径というのは一つの観察視野 $0.5mm^2$ 中に観察される最大の結晶粒径であり、最小結晶粒径というのは同一視野中に観察される最

小の結晶粒径である。本発明では複数の観察視野で最大結晶粒径と最小結晶粒径の差をそれぞれ求め、その平均値を最大結晶粒径と最小結晶粒径の差の平均としている。

[0035] 最大結晶粒径と最小結晶粒径の差が小さいということは結晶粒径の大きさが均一であることを指し、同一材料内における測定箇所毎の機械的特性のばらつきを軽減する。その結果、本発明に係る銅合金を加工して得た伸銅品や電子機器部品の品質安定性が向上することになる。

[0036] 製造方法

コルソン系銅合金の一般的な製造プロセスでは、まず大気溶解炉を用い、電気銅、Ni、Si、Co等の原料を溶解し、所望の組成の溶湯を得る。そして、この溶湯をインゴットに鋳造する。その後、熱間圧延を行い、冷間圧延と熱処理を繰り返して、所望の厚み及び特性を有する条や箔に仕上げる。熱処理には溶体化処理と時効処理がある。溶体化処理では、約700～約1000°Cの高温で加熱して、第二相粒子をCu母地中に固溶させ、同時にCu母地を再結晶させる。溶体化処理を、熱間圧延で兼ねることもある。時効処理では、約350～約550°Cの温度範囲で1時間以上加熱し、溶体化処理で固溶させた第二相粒子をナノメートルオーダーの微細粒子として析出させる。この時効処理で強度と導電率が上昇する。より高い強度を得るために、時効前及び／又は時効後に冷間圧延を行なうことがある。また、時効後に冷間圧延を行なう場合には、冷間圧延後に歪取焼鈍(低温焼鈍)を行なうことがある。

上記各工程の合間には適宜、表面の酸化スケール除去のための研削、研磨、ショットブラスト酸洗等が適宜行なわれる。

[0037] 本発明に係る銅合金においても基本的には上記の製造プロセスを経るが、平均結晶粒径及び結晶粒径のばらつきを本発明で規定する範囲に制御するためには、前述したように、溶体化処理工程の前段で微細な第二相粒子を銅母相中にできるだけ等間隔で一様に析出させておくことが重要である。本発明に係る銅合金を得るためには、特に以下の点に留意しながら製造する必要がある。

[0038] まず、鋳造時の凝固過程では粗大な晶出物が、その冷却過程では粗大な析出物が不可避的に生成するため、その後の工程においてこれらの晶出物を母相中に固

溶する必要がある。950°C～1050°Cで1時間以上保持後に熱間圧延を行い、熱間圧延終了時の温度を850°C以上とすればCo、更にはCrを添加した場合であっても母相中に固溶することができる。950°C以上という温度条件は他のコレソン系合金の場合に比較して高い温度設定である。熱間圧延前の保持温度が950°C未満では固溶が不十分であり、1050°Cを超えると材料が溶解する可能性がある。また、熱間圧延終了時の温度が850°C未満では固溶した元素が再び析出するため、高い強度を得ることが困難となる。よって高強度を得るために850°Cで熱間圧延を終了し、速やかに冷却することが望ましい。

[0039] このとき、冷却速度が遅いとCoやCrを含有するSi系化合物が再び析出してしまう。このような組織で強度上昇を目的とした熱処理(時効処理)を行う際、冷却過程で析出した析出物を核として強度に寄与しない粗大な析出物に成長するため高い強度を得ることができない。従って、冷却速度はできるだけ高くし、具体的には15°C/s以上にする必要がある。ただし、第二相粒子の析出が著しいのは400°C程度までなので、400°C未満における冷却速度は問題とならない。よって、本発明では材料温度が850°Cから400°Cまでの平均冷却速度を15°C/s以上、好ましくは20°C/s以上として冷却することとしている。“850°Cから400°Cまで低下するときの平均冷却速度”とは材料温度が850°Cから650°Cまで低下する冷却時間を計測し、“(850−400)(°C)/冷却時間(s)”によって算出した値(°C/s)をいう。

[0040] 冷却を速くする方法としては水冷が最も効果的である。ただし、水冷に使用する水の温度により冷却速度が変わるために、水温の管理をすることでより冷却を速くすることができる。水温が25°C以上だと所望の冷却速度を得ることができない場合があるため、25°C以下に保持するのが好ましい。水を溜めた槽内に材料を入れて水冷すると、水の温度は上昇し25°C以上になり易いため、材料が一定の水の温度(25°C以下)で冷却されるように霧状(シャワー状又はミスト状)にして噴霧したり、水槽に常時冷たい水を流すようにしたりして水温上昇を防ぐのが好ましい。また、水冷ノズルの増設や単位時間当たりにおける水量を増加することによっても冷却速度の上昇させることができる。

[0041] 热間圧延後は冷間圧延を実施する。この冷間圧延は、均一に析出物を析出させる

ために、析出サイトとなる歪を増やす目的で実施し、冷間圧延は圧下率85%以上で実施するのが好ましく、圧下率95%以上で実施するのがより好ましい。冷間圧延をせず、熱間圧延の直後に溶体化処理を実施すると析出物が均一に析出しない。熱間圧延及びその後の冷間圧延の組み合わせは適宜繰り返しても良い。

[0042] 冷間圧延後に第一時効処理を実施する。本工程を実施する前に第二相粒子が残存していると、本工程を実施したときにそのような第二相粒子は更に成長するので、本工程で初めて析出する第二相粒子と粒径に差が生じてしまうが、本発明においては前段の工程で第二相粒子はほぼ消滅させているため、微細な第二相粒子を均一な大きさで一様に析出させることが可能である。

ただし、第一時効処理の時効温度が低すぎるとピン止め効果をもたらす第二相粒子の析出量が少なくなり、溶体化処理で生じるピン止め効果が部分的にしか得られないので、結晶粒の大きさがばらつく。一方、時効温度が高すぎると第二相粒子が粗大になり、また不均一に第二相粒子が析出するために、第二相粒子の粒径の大きさがばらついてしまう。また、時効時間が長いほど第二相粒子が成長していくので、適度な時効時間に設定する必要がある。

第一時効処理は350～500°Cで1～24時間、好ましくは350°C以上400°C未満では12～24時間、400°C以上450°C未満では6～12時間、450°C以上500°C未満では3～6時間行うことにより、母相中に微細な第二相粒子を均等に析出させることができる。このような組織だと、次工程の溶体化処理で生じる再結晶粒の成長を一様にピン止めすることができ、結晶粒径にばらつきの少ない整粒組織を得ることができる。

[0043] 第一時効処理の後は溶体化処理を行う。ここでは、第二相粒子固溶させながら、微細で均一な再結晶粒を成長させる。そのため、溶体化温度は950°C～1050°Cとする必要がある。ここでは、再結晶粒が先に成長し、その後に第一時効処理で析出した第二相粒子が固溶することから、再結晶粒の成長をピン留め効果によって制御することが可能となる。ただし、第二相粒子が固溶した後はピン留め効果がなくなるので、長時間溶体化処理を続けると、再結晶粒が大きくなってしまう。そこで、適切な溶体化処理の時間は950°C以上1000°C未満では60秒～300秒、好ましくは120～180秒であり、1000°C以上1050°C未満では30秒～180秒、好ましくは60秒～120秒

である。

- [0044] 溶体化処理後の冷却過程においても、第二相粒子の析出を回避するために、材料温度が850°Cから400°Cまで低下するときの平均冷却速度を15°C/s以上、好ましくは20°C/s以上にすべきである。
- [0045] 溶体化処理後には第二時効処理を実施する。第二時効処理の条件は析出物の微細化に有用であるとして慣用的に行われている条件で構わないが、析出物が粗大化しないように温度及び時間を設定することに留意する。時効処理の条件の一例を挙げると、350～550°Cの温度範囲で1～24時間であり、より好ましくは400～500°Cの温度範囲で1～24時間である。なお、時効処理後の冷却速度は析出物の大小にほとんど影響を与えない。第2時効の前の場合は、析出サイトを増やし、析出サイトを利用して時効硬化を促進させて強度上昇を図る。第2時効の後の場合は、析出物を利用して加工硬化を促進させて強度上昇を図る。第二時効処理の前及び／又は後に冷間圧延を実施することもできる。
- [0046] 本発明のCu—Ni—Si—Co系合金は種々の伸銅品、例えば板、条、管、棒及び線に加工することができ、更に、本発明によるCu—Ni—Si—Co系銅合金は、リードフレーム、コネクタ、ピン、端子、リレー、スイッチ、二次電池用箔材等の電子部品等に使用することができる。

実施例

- [0047] 以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。
- [0048] 表1(実施例)及び表2(比較例)に記載の成分組成の銅合金を、高周波溶解炉で1300°Cで溶製し、厚さ30mmのインゴットに鋳造した。次いで、このインゴットを1000°Cに加熱後、板厚10mmまで熱間圧延し、上り温度(熱間圧延終了温度)900°Cとした。熱間圧延終了後は材料温度が850°C～400°Cまで低下するときの平均冷却速度を18°Cとして水冷却し、その後は空気中に放置して冷却した。次いで、表面のスケール除去のため厚さ9mmまで面削を施した後、冷間圧延により厚さ0.15mmの板とした。次いで、第一時効処理を種々の時効温度で3～12時間実施した後、種々の溶

体化温度で溶体化処理を120秒行い、その後、直ちに材料温度が850°C～400°Cまで低下するときの平均冷却速度を18°Cとして水冷却し、その後は空气中に放置して冷却した。次いで0.10mmまで冷間圧延して、450°Cで3時間かけて不活性雰囲気中で第二時効処理を施して、最後に0.08mmまで冷間圧延して、試験片を製造した。

[0049] このようにして得られた各試験片につき各種の特性評価を以下のようにして行った。
。

[0050] (1) 平均結晶粒径

結晶粒径は、試料を観察面が圧延方向に対し平行な厚み方向の断面となるように樹脂埋めし、観察面を機械研磨にて鏡面仕上げ後、水100容量部に対して濃度36%の塩酸10容量部の割合で混合した溶液に、その溶液の重量の5%の重量の塩化第二鉄を溶解した。こうして出来上がった溶液中に試料を10秒間浸漬して金属組織を現出させた。次に、前記金属組織を光学顕微鏡で100倍に拡大して観察視野0.5mm²を一枚の写真に撮り、個々の結晶粒を取り囲む最小円の直径をすべて求め、各観察視野に対して平均値を算出し、観察視野15箇所の平均値を平均結晶粒径とした。

[0051] (2) 最大結晶粒径－最小結晶粒径の差の平均

平均結晶粒径を求めたときに測定した結晶粒径について、最大値と最小値の差を視野毎に求め、観察視野15箇所の平均値を最大結晶粒径－最小結晶粒径の差の平均とした。

[0052] (3) 強度

強度については圧延平行方向の引張り試験を行って0.2%耐力(YS: MPa)を測定した。測定箇所による強度のはらつきは30箇所の最大強度－最小強度の差とし、平均強度はこの30箇所の平均値である。

[0053] (4) 導電率

導電率(EC;%IACS)についてはダブルブリッジによる体積抵抗率測定により求めた。測定箇所による導電率のはらつきは30箇所の最大強度－最小強度の差とし、平均導電率はこの30箇所の平均値である。

[0054] (5) 応力緩和特性

応力緩和特性は、図1の様に幅10mm×長さ100mmに加工した厚みt=0.08mmの各試験片に標点距離lは25mmで高さ y_0 は負荷応力が0.2%耐力の80%になるように高さを決定、曲げ応力を負荷し、150°Cにて1000時間加熱後の図2に示す永久変形量(高さ)yを測定し応力緩和率{[1-(y-y₁)(mm)/(y₀-y₁)(mm)]×100(%)}を算出した。なお、y₁は応力を負荷する前の初期のソリの高さである。測定箇所による応力緩和率のばらつきは30箇所の最大強度—最小強度の差とし、平均応力緩和率はこの30箇所の平均値である。

[0055] (6) 曲げ加工性

曲げ加工性は、曲げ部の肌荒れにより評価した。JIS H 3130に従って、Badway(曲げ軸が圧延方向と同一方向)のW曲げ試験を行い、曲げ部の表面を共焦点レーザー顕微鏡で解析し、JIS B 0601規定のRa(μm)を求めた。測定箇所による曲げ粗さのばらつきは30箇所の最大Ra—最小Raの差とし、平均曲げ粗さはこの30箇所のRaの平均値である。

[0056] [表1-1]

No	組成質量(%)				時効温度(°C)	溶体化温度(°C)	結晶粒径(μm)	最大粒径(μm)	最小粒径(μm)	平均強度(MPa)	平均電率(%IACS)	平均応力緩和率(%)	平均粗さ(μm)	強度ばらつき(ばらつき)	応力緩和ばらつき(ばらつき)	曲げ粗さ(ばらつき)
	Ni	Co	Si	Cr												
1	1.8	1.0	0.65		350	950	28	9	870	49	87	2.00	40	4.8	0.90	
2	1.8	1.0	0.65		400	950	25	6	871	49	87	1.95	36	4.6	0.85	
3	1.8	1.0	0.65		450	950	20	4	865	48	86	1.91	34	4.2	0.77	
4	1.8	1.0	0.65		500	950	18	5	865	48	86	1.88	30	3.8	0.74	
5	1.8	1.0	0.65		450	1000	25	5	900	47	87	1.99	33	4	0.82	
6	1.8	1.0	0.65		500	1000	20	6	890	47	86	1.94	31	3.9	0.76	
7	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	450	950	19	3	895	46	92	1.91	34	4.2	0.74	
8	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	500	950	16	4	895	46	91	1.87	32	3.8	0.68	
9	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	450	1000	23	4	930	45	93	2.02	32	3.9	0.80	
10	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	500	1000	19	5	925	45	92	1.94	29	3.5	0.72	
11	1.8	1.0	0.65	0.2	350	950	26	8	880	50	88	1.99	38	4.6	0.82	
12	1.8	1.0	0.65	0.2	400	950	23	4	880	50	87	1.94	35	4.3	0.79	
13	1.8	1.0	0.65	0.2	450	950	19	3	875	49	87	1.90	33	4	0.73	
14	1.8	1.0	0.65	0.2	500	950	17	5	875	49	86	1.87	31	3.3	0.70	
15	1.8	1.0	0.65	0.2	450	1000	23	4	910	48	86	1.98	32	3.9	0.81	
16	1.8	1.0	0.65	0.2	500	1000	19	6	900	48	86	1.95	30	3.6	0.65	
17	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	450	950	18	5	925	46	92	1.91	35	4.3	0.67
18	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	500	950	16	6	925	46	91	1.87	30	3.6	0.80
19	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	450	1000	22	4	950	45	93	2.01	29	4	0.68
20	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	500	1000	18	5	950	45	91	2.00	37	3.3	0.70

[0057] [表1-2]

No	組成(質量%)				時効温度 (°C)	溶体化温度 (°C)	平均結晶粒径 (μm)	最大粒径 最小粒径 (μm)	平均強度 (MPa)	平均緩和率 (%IACS)	導電率 (%)	平均応力緩和率 (%)	平均曲げ粗さ (μm)	強度 ばらつき	応力緩和 ばらつき	曲げ粗さ ばらつき
	Ni	Co	Si	Cr												
21	1.8	0.6	0.54		450	950	25	4	845	50	86	1.97	35	4.5	0.82	
22	1.8	0.6	0.54		500	950	22	4	840	50	86	1.95	34	4.2	0.70	
23	1.8	0.6	0.54	0.2	450	950	24	3	855	51	87	1.98	34	4.3	0.79	
24	1.8	0.6	0.54	0.2	500	950	20	5	850	51	86	1.94	33	4.1	0.80	
25	1.8	1.5	0.81		450	950	19	5	920	46	87	1.92	33	4.2	0.67	
26	1.8	1.5	0.81		500	950	18	6	915	46	88	1.90	32	3.9	0.65	
27	1.8	1.5	0.81	0.2	450	950	18	4	930	47	87	1.90	32	4	0.65	
28	1.8	1.5	0.81	0.2	500	950	18	5	925	47	86	1.89	29	3.8	0.64	
29	1.8	1.0	0.65	0.5Sn	500	950	19	5	880	46	87	1.88	30	3.5	0.75	
30	1.8	1.0	0.65	0.5Zn	500	950	20	5	880	45	86	1.90	30	3.5	0.72	
31			0.1Ag		500	950	19	4	870	47	88	1.95	33	3.4	0.77	
32	1.8	1.0	0.65	0.2	0.5Sn	500	950	18	4	890	47	88	1.90	31	3.4	0.73
33	1.8	1.0	0.65	0.2	0.5Zn	500	950	19	5	885	46	86	1.85	34	3.7	0.71
34	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Ag	500	950	18	4	880	48	88	1.83	30	3.3	0.76

[0058] [表2]

No	組成(質量%)				時効温度 (°C)	溶体化温度 (°C)	平均結晶粒径 (μm)	最大粒径- 最小粒径 (μm)	平均強度 (MPa)	平均電率 (%IACS)	平均緩和率 (%)	曲げ粗さ (μm)	強度 ばらつき	応力緩和 ばらつき	曲げ粗さ ばらつき	
	Ni	Co	Si	Cr	その他											
35	1.8	1.0	0.65		-	950	35	10	840	48	87	2.80	45	4.5	0.95	
36	1.8	1.0	0.65		-	1000	40	9	830	48	88	2.90	30	3.8	0.80	
37	1.8	1.0	0.65		-	1050	65	10	810	48	89	3.00	28	4	0.78	
38	1.8	1.0	0.65		300	950	34	14	835	49	87	2.78	55	5.5	1.50	
39	1.8	1.0	0.65		300	1000	38	16	830	48	87	2.85	51	5.1	1.10	
40	1.8	1.0	0.65		550	950	20	20	865	48	86	2.00	55	7	1.50	
41	1.8	1.0	0.65		550	1000	28	22	890	47	86	2.10	60	7.5	2.00	
42	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	300	950	35	14	875	48	87	2.80	57	5.6	1.60	
43	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	550	950	19	18	895	45	91	1.90	70	7	2.10	
44	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	300	1000	37	14	870	45	92	2.87	53	5.3	1.40	
45	1.8	1.0	0.65	0.1Mg	550	1000	28	20	920	45	92	2.48	65	7.5	2.10	
46	1.8	1.0	0.65	0.2	-	950	34	9	845	49	87	2.77	45	4.4	0.93	
47	1.8	1.0	0.65	0.2	-	1000	37	8	835	49	88	2.84	40	4.2	0.81	
48	1.8	1.0	0.65	0.2	-	1050	62	9	815	49	89	3.20	32	4	0.77	
49	1.8	1.0	0.65	0.2	300	950	33	14	840	49	87	2.75	55	5.4	1.50	
50	1.8	1.0	0.65	0.2	300	1000	37	16	835	49	87	2.80	52	5.4	1.20	
51	1.8	1.0	0.65	0.2	550	950	20	21	870	49	86	1.95	60	6.8	1.60	
52	1.8	1.0	0.65	0.2	550	1000	27	23	895	48	87	2.20	64	6.5	1.80	
53	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	550	950	18	19	900	46	91	1.87	65	6.7	1.90
54	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	550	1000	27	20	940	46	92	2.47	60	7	2.00
55	1.8	2.7	1.02		450	950	17	8	780	35	87	2.20	45	4	0.90	
56	1.8	2.7	1.02	0.2	450	950	16	7	790	37	87	2.10	47	4.2	0.85	
57	1.8	1.0	0.65		-	900	10	9	780	51	78	1.85	35	4.1	0.96	
58	1.8	1.0	0.65		-	850	7	8	740	54	78	1.82	34	4	0.90	
59	1.8	1.0	0.65	0.2	-	900	9	8	790	52	78	1.80	35	4	0.95	
60	1.8	1.0	0.65	0.2	-	850	6	7	750	55	77	1.79	33	3.8	0.89	

[0059] No. 1～34の合金は、本発明の実施例であり、電子材料用に適した強度及び導電率を有し、特性のばらつきも少ない。

No. 35～37、46～48の合金は、第一時効処理を行っておらず、溶体化処理時に結晶粒径が粗大化して強度及び曲げ加工性が劣化した。

No. 38、39、42、44、49、50の合金は、第一時効処理の時効温度が低すぎ、第二相粒子が少なかったため、溶体化処理時に結晶粒径が粗大化して強度及び曲げ加工性が劣化した。また、結晶粒径のばらつきが多くなった。その結果、特性のばらつきが大きくなつた。

No. 40、41、43、45、51～54の合金は、第一時効処理の時効温度が高すぎ、第二相粒子が不均一に成長したため、結晶粒径がばらついた。その結果、特性のばらつきが大きくなつた。

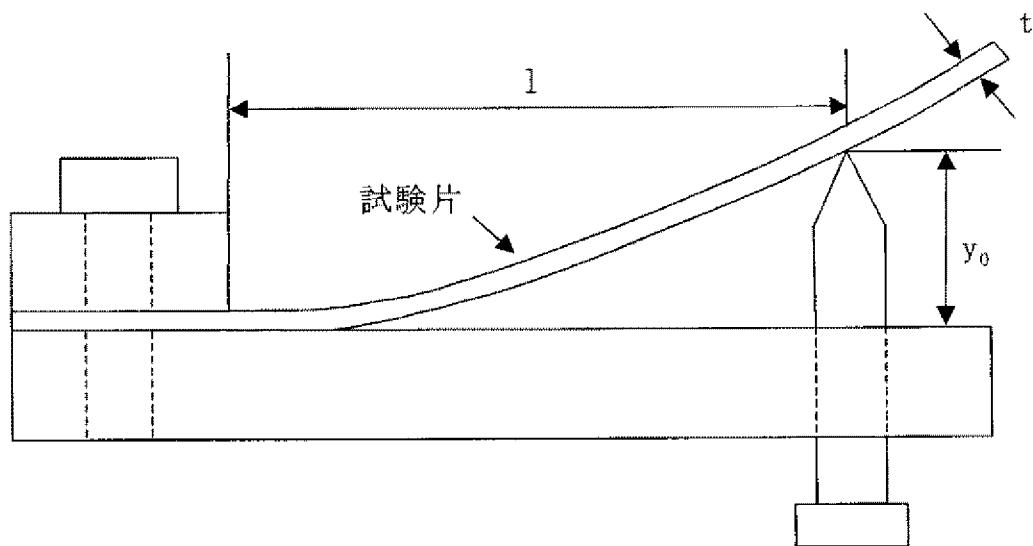
No. 55及び56はCoの添加量が多すぎたため、強度及び導電率が劣化した。

No. 57～60は第一時効処理を行っておらず、溶体化温度が低い。第二相粒子が十分に固溶せず、また、結晶粒が小さすぎたので、強度及び応力緩和特性が劣化した。

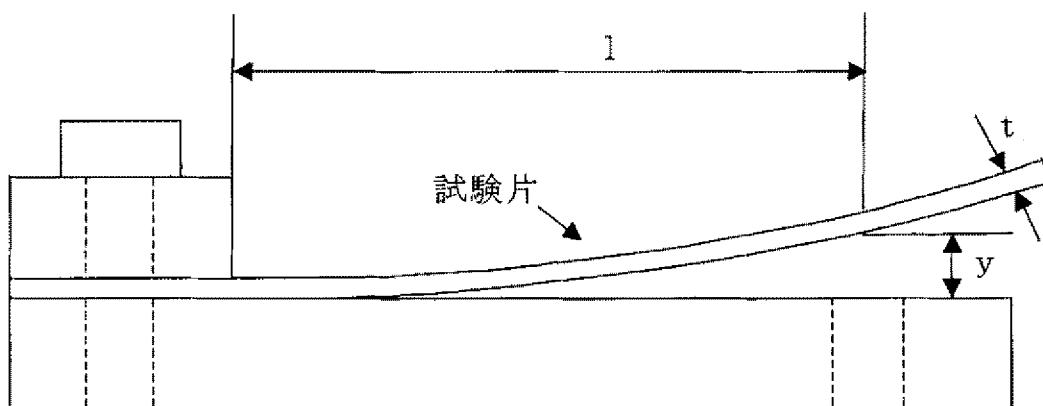
請求の範囲

- [1] Ni:1.0～2.5質量%、Co:0.5～2.5質量%、Si:0.3～1.2質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる電子材料用銅合金であつて、平均結晶粒径が15～30 μ mであり、観察視野0.5mm²毎の最大結晶粒径と最小結晶粒径の差の平均が10 μ m以下である電子材料用銅合金。
- [2] 更にCrを最大0.5質量%含有する請求項1に記載の電子材料用銅合金。
- [3] 更にMg、Mn、Ag、及びPから選択される1種又は2種以上を総計で最大0.5質量%含有する請求項1又は2に記載の電子材料用銅合金。
- [4] 更にSn及びZnから選択される1種又は2種を総計で最大2.0質量%含有する請求項1～3何れか一項に記載の電子材料用銅合金。
- [5] 更にAs、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeから選択される1種又は2種以上を総計で最大2.0質量%含有する請求項1～4何れか一項に記載の電子材料用銅合金。
- [6] 一所望の組成をもつインゴットを溶解鋳造する工程1と、
－950°C～1050°Cで1時間以上加熱後に熱間圧延を行い、熱間圧延終了時の温度を850°C以上とし、850°Cから400°Cまでの平均冷却速度を15°C/s以上として冷却する工程2と、
－加工度85%以上の冷間圧延工程3と、
－350～500°Cで1～24時間加熱する時効処理工程4と、
－950°C～1050°Cで溶体化処理を行い、材料温度が850°Cから400°Cまで低下するときの平均冷却速度を15°C/s以上として冷却する工程5と、
－随意的な冷間圧延工程6と、
－時効処理工程7と、
－随意的な冷間圧延工程8と、
を順に行なうことを含む請求項1～5何れか一項に記載の銅合金の製造方法。
- [7] 請求項1～5の何れか一項に記載の銅合金を備えた伸銅品。
- [8] 請求項1～5の何れか一項に記載の銅合金を備えた電子機器部品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/06 (2006.01) i, C22C9/00 (2006.01) i, C22C9/01 (2006.01) i, C22C9/02 (2006.01) i, C22C9/04 (2006.01) i, C22C9/10 (2006.01) i, H01B1/02 (2006.01) i, H01B5/02 (2006.01) i, C22F1/00 (2006.01) n, C22F1/08 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C1/00-49/16, C22F1/00-3/02, H01B1/02, H01B5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2009</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2009</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2009</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-283120 A (Nikko Metal Manufacturing Co., Ltd.), 19 October, 2006 (19.10.06), Full text & US 2009/0025840 A1 & EP 1876250 A1 & WO 2006/106939 A1	1-8
A	JP 2006-219733 A (Kobe Steel, Ltd.), 24 August, 2006 (24.08.06), Full text (Family: none)	1-8
P, A	JP 2008-248333 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 16 October, 2008 (16.10.08), Full text & WO 2008/123436 A1	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May, 2009 (13.05.09)

Date of mailing of the international search report

26 May, 2009 (26.05.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C1/00-49/16, C22F1/00-3/02, H01B1/02, H01B5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-283120 A (日鉱金属加工株式会社) 2006.10.19, 全文 & US 2009/0025840 A1 & EP 1876250 A1 & WO 2006/106939 A1	1-8
A	JP 2006-219733 A (株式会社神戸製鋼所) 2006.08.24, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2008-248333 A (日鉱金属株式会社) 2008.10.16, 全文 & WO 2008/123436 A1	1-8

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13.05.2009	国際調査報告の発送日 26.05.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 4K 9833